

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-112732

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 B 67/20
67/46

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7306-4H
A 7306-4H

審査請求 未請求 請求項の数32(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-63950

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(31)優先権主張番号 P 4 1 0 9 4 8 8 3

(32)優先日 1991年3月22日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア
ム・マイン(番地無し)

(72)発明者 エルウィン・デーツ

ドイツ連邦共和国、ケルクハイム／タウヌ
ス、ザンクト・マツトホイーストラ
ーセ、7

(72)発明者 マンフレート・ウルバン

ドイツ連邦共和国、ウィースパーデン、シ
ュタイゲルウアルトストラーセ、2アー

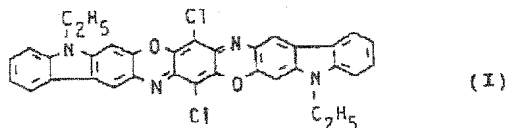
(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54)【発明の名称】 C. I. ピグメント・バイオレット23を基礎とする顔料調製物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 C.I.ピグメント・バイオレット 23 を基礎と
する顔料調製物の製造

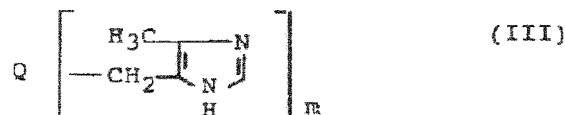
【構成】 式(I)の基本顔料を、式IIの塩基性基を持
つジオキサジン化合物から誘導される選択された顔料分
散剤およびビーズ状粉碎用媒介物の存在下に水性/ アル
コール性粉碎しそして溶剤仕上げ処理する。



【効果】 C.I.ピグメント・バイオレット 23 の慣用の
乾式粉碎での、ダスト発生、騒音発生および激しい振動
による環境汚染が避けられる。同時に、この方法で製造
される顔料調製物は塗料およびニトロセルロースーグラ
ビアインキにおいて着色性を改善する。

Q-[-Y-X]_m (II)

〔式中、Qは式(I)の基本構造のm個の残基であり、
その1例を、式(III)に示す〕

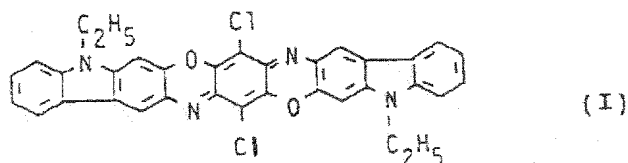


〔式中、mは0.5～4の数値ある。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I

【化1】



で表されるC. I. ピグメント・バイオレット23 (No. 51, 319) を基礎とする顔料調製物を製造する方法において、粗大結晶状態で存在する上記のジオキサジン化合物の粗顔料を、式II



〔式中、Qは式Iの基本構造のm個の残基であり、Yは $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、フェニレン、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR^3-$ より成る群の内の一つのブリッジ形成基またはアルキレンの多重連続基または、異なる種類のかゝるブリッジ構成員の、繰り返されていてもよい組合せであり、但し R^1 および R^2 は互に同じか異なっており、炭素原子数1~4のアルキル基でありそして R^3 は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基であり、

Xはブリッジ構成員Yに炭素原子を介して結合しそしてそれぞれ窒素原子、酸素原子または硫黄原子より成る群の内の1~3個の同一または異なるヘテロ原子が環に在る脂肪族または芳香族の五~六員ヘテロ環系残基である——この残基は場合によっては追加的にベンゾ融合環を有していてもよくそして炭素原子数1~4のアルキル、炭素原子数2~4のアルケニル、炭素原子数1~3のヒドロキシアルキルまたはフェニルで置換されている——か、

またはイミド窒素原子を介してブリッジ構成員Yに結合したフタルイミド残基である——但し、この残基はベンゼノイド環の所で塩素原子、臭素原子、ニトロ、カルボキシル、 $N-(C_1 \sim C_5\text{-アルキル})$ カルバモイル、 N -フェニルカルバモイルまたはベンゾイルアミノで置換されていてもよい——かまたは構造式 $-N(R^4)$ R^5 (式中、 R^4 および R^5 は互いに無関係にそれぞれ水素原子、置換されたまたは非置換の炭素原子数1~20のアルキルまたは炭素原子数2~20のアルケニル基、炭素原子数5~6のシクロアルキル、置換または非置換のフェニル、ベンジルまたはナフチルであるか、または R^4 および R^5 は隣接する窒素原子と一緒に成って、窒素原子、酸素原子または硫黄原子より成る1~3個の同じまたは異なるヘテロ原子が環にある脂肪族または芳香族の五または六員環ヘテロ環系を形成する。)で

表される残基であり、そしてmは0.1~4の数値であり、

但し、式IIの分散物中の成分XおよびYが複合的に存在する場合 ($m > 1$) には、XとYの意味は互いに同じであるべきでない。〕で表される顔料分散剤の存在下に湿式粉碎し、但し、該分散剤の添加は以下で更に詳細に規定する粉碎と仕上げ処理 (その他の処理段階を除いて) の二つの処理操作の組合せた工程間の所望の時点で行うことができ、

1リットルの粉碎用空間あたり > 2.5 kWの出力密度および > 12 m/sの攪拌機外周速度で運転される攪拌式ボールミル中で ≤ 1 mmの直径の粉碎用媒介物の作用下に最初に不活性の液状媒体中で、得られる顔料粒子の結晶度の目安としてのX線インデックスが ≤ 9 に成るまで湿式粉碎し、

この予備顔料組成物をこうして得られる粉碎品の懸濁物の状態でまたは、中間単離する場合には、不活性の有機——または無機液体中に予め分散した後に、高温のもとで溶剤仕上げ処理に委ねそして次いで仕上げ処理した顔料調製物を通例の方法で単離することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 0.2~1.0 mm、好ましくは0.3~0.5 mmの直径の粉碎用媒介物を使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 粉碎品中の顔料濃度が ≤ 40 重量% である請求項1または2に記載の方法。

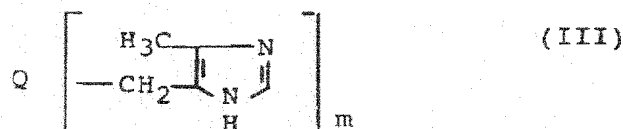
【請求項4】 粉碎品中の顔料濃度が10~35 重量%、好ましくは10~20 重量% である請求項3に記載の方法。

【請求項5】 使用する粉碎用液体が水および/または好ましくは水に混和し得る有機媒体である請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 粉碎用液体が、水にイソブタノールを溶解した溶液である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 $Q-[Y-X]_m$ (II) で表される使用される顔料分散剤が式III

【化2】



〔式中、Qは請求項1に記載の意味を有し、そしてmは0.5～4の数値ある。〕で表される化合物である請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 $Q[-Y-X]_m$ (II) で表される使用される顔料分散剤が、Qが請求項1に記載の意味を有し、Yが構造式 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$ で表されるブリッジ形成基でありそしてXがイミド窒素原子を介してブリッジ構成員Yに結合したイミダゾリルまたは構造式 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ (式中、 R^4 および R^5 は互いに同じかまたは異なる炭素原子数1～6のアルキル基である) で表される残基でありそしてmが0.5～4の数値である化合物である、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 $Q[-Y-X]_m$ (II) で表される使用される顔料分散剤が、Qが請求項1に記載の意味を有し、Yが構造式 $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-$ で表されるブリッジ形成基でありそしてXがイミド窒素原子を介してブリッジ構成員Yに結合したイミダゾリルまたは構造式 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ (式中、 R^4 および R^5 は互いに同じかまたは異なる炭素原子数1～6のアルキル基である) で表される残基でありそしてmが0.5～4の数値である化合物である、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 式IIの異なる構造の顔料分散剤の混合物を使用する請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】 式IIの顔料分散剤を湿った圧縮ケーキ状物として使用する請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】 式IIの顔料分散剤の添加を全てを一度にまたは数度に分けて行う請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】 顔料分散剤を湿式粉碎の前、間または後で添加する請求項12に記載の方法。

【請求項14】 顔料分散剤を最後の1/3の粉碎工程の間に添加する請求項13に記載の方法。

【請求項15】 式IIの顔料分散剤を式Iの基本構造を持つ粗顔料を基準として0.1～25重量%の量で添加する請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】 1～15重量%、好ましくは3～10重量%の分散剤を粗顔料の重量単位当たりを使用する請求項15に記載の方法。

【請求項17】 湿式粉碎をアルカリ領域のpH値で実施する請求項1～16のいずれか一つに記載の方法。

【請求項18】 湿式粉碎を0～100℃の範囲内の温

度で実施する請求項1～17のいずれか一つに記載の方法。

【請求項19】 湿式粉碎工程を10～60℃、好ましくは20～50℃の温度で実施する請求項18に記載の方法。

【請求項20】 粉碎する為の粉碎品の攪拌式ボールミル中滞留時間が10～60分である請求項1～19のいずれか一つに記載の方法。

【請求項21】 粉碎品のミル中滞留時間が10～45分、好ましくは10～30分である請求項20に記載の方法。

【請求項22】 アルコールを仕上げ処理の為の有機溶剤として使用する請求項1～21のいずれか一つに記載の方法。

【請求項23】 仕上げ処理溶剤がイソブタノールである請求項22に記載の方法。

【請求項24】 予備顔料組成物の重量を基準として同じ量から5倍の重量までの溶剤を仕上げ処理に使用する請求項1～23のいずれか一つに記載の方法。

【請求項25】 溶剤仕上げ処理を酸性領域のpH値で実施する請求項1～24のいずれか一つに記載の方法。

【請求項26】 溶剤仕上げ処理を50～200℃の範囲内の温度で、場合によっては高圧のもとで実施する請求項1～25のいずれか一つに記載の方法。

【請求項27】 溶剤仕上げ処理の為の処理温度が50～150℃である請求項26に記載の方法。

【請求項28】 溶剤仕上げ処理の為の処理期間が1時間～24時間である請求項1～27のいずれか一つに記載の方法。

【請求項29】 溶剤仕上げ処理の為の処理期間が1～6時間である請求項28に記載の方法。

【請求項30】 仕上げ処理した顔料調製物を弱いアルカリ性懸濁液から単離する請求項1～29のいずれか一つに記載の方法。

【請求項31】 請求項1～30の何れか一つに記載の方法によって得られる顔料調製物。

【請求項32】 請求項31に記載の顔料調製物より成る、塗料、印刷インキおよびプラスチックの顔料化の為の着色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、C. I. ピグメント・バイオレット23 (No. 51, 319) と塩基性基を持つジオキサジン化合物を基礎とする顔料分散剤との組合せより成る顔料調製物を製造する特に環境を害さず且

つ経済的な方法に関する。こうして入手できる方法生成物は高分子量物質、特に塗料、プラスチックおよび印刷インキを顔料化する為の着色剤として役立つ。即ち、このものはその優れた色彩的および流動学的性質、例えば分散性、凝集安定性、流動性、光沢挙動および色濃度に特徴がある。

【0002】

【従来の技術】製品に合う顔料分散剤を追加的に用いて顔料調製物を製造するには、可能な沢山の方法が従来技術で開示されている：即ち、ヨーロッパ特許出願公開第0,321,919号明細書に従って、この種の顔料調製物を例えば以下の変法によって得ることができる：顔料分散剤を

1. 高度に結晶質の粗顔料を粉碎（乾式粉碎）する間に、
2. 乾式粉碎することによって製造された微細な予備顔料を水性または溶剤含有系で仕上げ処理する間に、
3. 微細な顔料を適用媒体中にまたは追加的処理段階で分散させる間に

添加することによって得られる。

【0003】上述の刊行物では変法1および2に従う処理手段が有利であるのに、米国特許第4,310,359号明細書では、適用媒体中に微細な顔料を分散させる間に化学的に類似した顔料分散剤を添加する同様な方法が推奨されている。しかしながら最後に挙げた方法を用いた場合には、最適な所望の性質が多くの場合に得られない。高結晶質の粗顔料を微粉碎する過程で顔料分散剤を用いることも米国特許第3,973,981号明細書に説明されている。そこに記載されたこの種の微粉碎法は、ボールミルまたは振動ミル中で塩の存在下に粉碎しそして濃硫酸で再沈澱させる。しかしながらこの場合には廃水中に多量の塩または希硫酸をもたらす、このことがこの方法の経済性を著しく制限している。更に米国特許第4,256,507号明細書には、塩を用いてまたは用いずにボールミル中で乾式粉碎する間に顔料分散剤を導入することによって顔料調製物を製造することが記載されている。ジオキサジン顔料を基礎とする顔料調製物はそこに記載されていない。

【0004】合成の間に高結晶質状態で得られるジオキサジン粗顔料を微粉碎する為に、以下の機械的微粉碎法が実地において広く利用されている：例えば英国特許第851,976号明細書には、この種の粗顔料を粗顔料1部当たり塩4〜10部を用いて塩の存在下に粉碎することによってボールミル中で細かく粉碎し得ることが開示されている。しかしながらこの方法は比較的費用が掛りそして更に、後処理の過程で残渣として除去すべき多量の塩が結果として廃水を著しく汚染する。この方法と反対に、米国特許第4,253,839号明細書は、振動ミル中で高結晶質ジオキサジン粗顔料を乾燥粉碎を行ない、次いで得られた微細な予備顔料を溶剤仕上

げ処理に委ねることを提案している。粉碎の間に必然的に生じるダストおよび引き起こされる甚だしい騒音公害が、この場合には環境に重大な損害を及ぼす。更に、振動ミルの激しい振動は非常に複雑な構造的手段で弱めなければならない。上記の二つの場合と反対に、米国特許第3,752,688号明細書には、微粉碎の目的の為に、ジオキサジン系列の結晶質粗顔料を水性塩基の存在下にアルカリ性湿式粉碎することが記載されている。攪拌式ボールミルの為の粉碎媒介物は1〜3mmの直径のスチール製ボールより成る。粉碎に関する別の特定のデータは、優先権証明書に示されていないし、この方法で得ることのできる顔料調製物に関しても何も示されていない。しかしながら本発明者が知る限りでは、この方法で製造された顔料は粒子粉末度および色彩的性質についての今日の要求に適合していない。

【0005】この分野を研究する専門家によって獲得された経験から結論付けることができる通り、顔料分散剤を添加する時点は、個々の方法で製造される顔料調製物の意図する適正な像にとって全く一般的に特に重要であると思われる。顔料分散剤と顔料とを単に混合することによってまたは高結晶質の粗顔料を顔料分散剤の存在下に単独で乾式粉碎することによって、多くの場合に、最適な品質の顔料を得ることはできないことは技術的教示として少なくとも明らかである。同様に、公知の微粉碎法の利用は、多量の希薄な酸および塩が生じること、乾式粉碎の場合にはダストが酷く且つ問題の振動があり、そしてここで説明した方法の完成度に乏しいという欠点から、留保されている。

【0006】

【発明が解決するための課題】従って本発明の課題は、ジオキサジン化合物の領域で顔料調製物を製造する為の前述の従来技術の方法に認められる欠点を克服することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、優れた色彩的および流動学的性質を有するC. I. ピグメント・バイオレット23を基礎とする顔料調製物が以下の場合に簡単に得ることができることを見出した：即ち、顔料合成で生じる湿った圧縮ケーキ状物を乾燥する際に粗大結晶状態で生じる、上に詳述したジオキサジン化合物の粗顔料を、選択された顔料分散剤の存在下に攪拌式ボールミルで、得られる顔料粒子の一定の最小の粉末度を達成するまで最初に液状媒体中で湿式粉碎しそしてそうして得られた粉碎品懸濁物を次いで、中間分離する場合には液体中に再分散した後に、有機溶剤の関与下に高温のもとで通例の仕上げ処理に直接系に委ねた場合である。この場合、顔料分散剤を上記規定した二つの処理工程の過程の任意の時点で添加することができる。式Iの基本顔料を調製する目的の特許請求の範囲に記載の方法で取られる手段は、微粉碎と仕上げ処理との簡単で優れた組合

せを達成する。

【0008】この顔料調製物を本発明に従って製造する為には、特有の粉碎—および仕上げ処理条件を維持することと組合せて、特殊な設計の攪拌式ボールミルを用いて達成される高い粉碎効率が要求される。所望の効率の適当な粉碎用ミルは、バッチ—または連続操作の為に設計されそして水平—または垂直構造で円筒状または中空円筒状粉碎空間を持ち、1リットルの粉碎空間当たり2.5 kWより大きい比出力密度で運転できそして攪拌機の外周速度が12 m/秒より大きい攪拌式ボールミルである。時間単位当たり攪拌機によって出るエネルギーは微粉碎作業としておよび摩擦エネルギーとして熱の形でボールミルに伝達される。この多量の熱を難なく除く為には、粉碎空間と粉碎空間（冷却領域）の面積との比を構造的手段によって最小限に維持しなければならない。

【0009】使用する破碎媒介物は、 ≤ 1 mmの直径を持つ酸化ジルコニウム、ジルコニウム混合酸化物、アルミナまたは石英で製造されたボールより成る。0.2—1 mm、特に0.3—0.5 mmの直径のものを用いるのが好ましい。

【0010】連続攪拌式ボールミルを微粉碎に用いる場合には、有利には粉碎媒介物を遠心分離機によって粉碎品から分離し、その結果分離装置は実質的に破碎媒介物と接触せず、それによって分離装置の閉塞が実質的に避けられる。この場合、攪拌式ボールミルは破碎媒介物を高度に充填して運転される。連続攪拌式ボールミルでは、粉碎空間は粉碎媒体によって実質的に完全に満たされる。

【0011】粉碎する為、この方法に従って、合成で生じそして >90 のX線インデックスを持つ高結晶質の粗顔料を使用する。この顔料は、粉碎工程の後に、 ≤ 9 のX線インデックスに相当する結晶度を持つこの種の微細な予備顔料または顔料組成物として存在する。粉碎品中の顔料濃度は ≤ 40 重量%、一般に10—35重量%、好ましくは10—20重量%であるべきである。粉碎は溶剤タイプの水性—、水性/有機性—または有機性媒体中で、好ましくはアルカリ性または中性のpH領域

で実施する。液相および粗顔料に加えて、粉碎品は追加的に顔料分散剤、界面活性剤および他の添加物を含んでいる。要求される粉末度次第で、攪拌式ボールミル中の粉碎品の滞留時間は一般に10—60分である。この時間は10—45分、殊に10—30分であるのが有利である。粉碎は0—100℃の範囲内の温度、殊に10—60℃の温度、特に20—50℃の温度で実施する。

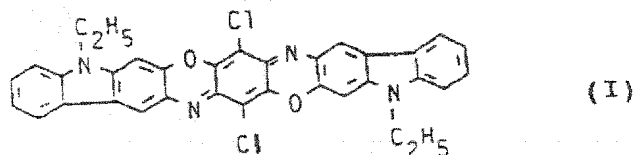
【0012】使用される液状破碎媒体は、水；水混和性の C_1 — C_4 —アルカノール類、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第三-ブタノールまたはイソブタノール；環状アルカノール類、例えばシクロヘキサノール； C_1 — C_6 —ジアルキルエーテル類、例えばアセトン、ジエチルエーテル、メチルイソブチルエーテルまたはメチル—エチルエーテル；エーテル類およびグリコールエーテル類、例えばメチルグリコール、エチルグリコール、ブチルグリコール、エチルジグリコールまたはメトキシブタノール；脂肪酸アミド類、例えばホルムアミドまたはジメチルホルムアミド；環状カルボキシアミド類、例えば*N*-メチルピロリドン、バレロ—およびカプロラクタム、ヘテロ環式塩基、例えばピリジン、モルホリンまたはピコリン；またはジメチル—スルホキシドまたはこれら溶剤と水との混合物；特に水にイソブタノールを溶解した溶液、例えば5%濃度イソブタノールが有利である。

【0013】顔料分散剤の添加は一度に全部または数度に分けて行なうことができる。これは粉碎前、間または後に行なうことができる。最も適する時点はあらかじめ予備試験によって決めなければならない。顔料分散剤の添加を粉碎工程の最後の1/3の間に実施するのが有利である。添加は乾燥した状態でまたは湿った圧縮ケーキ状物の状態で行なうことができる。

【0014】調製物の基礎となる使用される顔料分散剤は、下記式Iのジオキサジン化合物を基礎とするものであり、

【0015】

【化3】



そして式 II

$Q - [-Y-X]_n$ (II)

〔式中、Qは式Iの基本構造のm価の残基であり、Yは $-CH_2-$ 、 $-CHR^1-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、置換されたまたは非置換のフェニレン（特に1,4-フェニレン）、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR^3-$ より成る

群の内の一つのブリッジ形成基またはアルキレンの多重連続基または、異なる種類の少なくとも2つの異なるブリッジ構成員の、繰返されていてもよい組合せ、例えば $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 、 $-CH_2-NR^3-SO_2-(CH_2)_n-$ 、 $-CH_2-NR^3-CO-(CH_2)_n-$ ま

たは $-\text{CH}_2-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ であり、但し R^1 および R^2 は互に同じか異なり、炭素原子数1~4のアルキル基でありそして R^3 は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基であり、そして n および p は互に無関係にそれぞれ1~6の数値であり、 X はブリッジ構成員 Y に炭素原子を介して結合しそしてそれぞれ窒素原子、酸素原子または硫黄原子より成る群の内の1~3個の同一または異なるヘテロ原子が環に在る脂肪族または芳香族の五~六員ヘテロ環系残基、五員ヘテロ環の場合には例えばフラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾールおよび特にイミダゾールの種類である—

この残基は場合によっては追加的にベンゾ融合環を有していてもよくそして炭素原子数1~4のアルキル、炭素原子数2~4のアルケニル、炭素原子数1~3のヒドロキシアルキルまたはフェニルで置換されている(例えば追加的に融合ヘテロ環がある場合は、例えばチオナフタレン、ベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールおよび特にインドールの種類)——か

またはイミド窒素原子を介してブリッジ構成員 Y に結合したフタルイミド残基である——但し、この残基はベンゼノイド環の所で塩素原子、臭素原子、ニトロ、カルボキシル、 $\text{N}-(\text{C}_1\sim\text{C}_5\text{-アルキル})$ カルバモイル、 N -フェニルカルバモイルまたはベンズイルアミノで最高4つの置換基で置換されていてもよい——か

または構造式 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ (式中、 R^4 および R^5 は互に無関係にそれぞれ水素原子、置換されたまたは非置換の炭素原子数1~20のアルキルまたは炭素原子数2~20のアルケニル基、炭素原子数5~6のシク

ロアルキル、置換または非置換のフェニル、ベンジルまたはナフチルであるか、または R^4 および R^5 は隣接する窒素原子と一緒に成って、窒素原子、酸素原子または硫黄原子より成る群の内の1~3個の同じまたは異なるヘテロ原子が環に在る脂肪族または芳香族の五または六員環ヘテロ環系、例えばピロリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリンおよび特にイミダゾールの種類を形成する。)で表される残基であり、そして m は0.1~4の数値であり、但し、式IIの分散物中の成分 X および Y が複合的に存在する場合($m>1$)には、 X と Y の意味は互いに同じであるべきでない。しかし上記の種類の複数の残基が存在する場合には、これらは構造的成分に関して同じ意味を持つのが有利である。)で表される。

【0016】本発明の方法を実施する為の冒頭に説明した構造的成分 $\text{Q}[-\text{Y}-\text{X}]_m$ (II) で表されるの内、顔料分散剤として特に興味のもたれるものは、 Q が上述の意味を有し、 Y が構造式 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}$ —または $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}$ —で表されるブリッジ形成基であり、 X がイミド窒素原子を介してブリッジ構成員 Y に結合したイミダゾリルまたは構造式 $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ (式中、 R^4 および R^5 は互に同じかまたは異なる炭素原子数1~6のアルキル基であり、 R^4 および R^5 は同じであるのが特に好ましい。)で表される残基でありそして m が0.5~4の数値であるジオキサジン化合物である。

【0017】本発明の顔料調製物を製造するのに極めて価値があると考えられる $\text{Q}[-\text{Y}-\text{X}]_m$ (II) タイプの顔料分散剤の種類の内のジオキサジン化合物は、式III

【0018】

【化4】



(式中、 Q は上述の意味を有し、そして m は0.5~4の数値ある。)で表されるものである。

【0019】上記の顔料分散剤のバリエーションは式Iの基本構造を持つ粗顔料を基準として0.1~25重量%、殊に1~15重量%、特に約3~10重量%の量で本発明にしたがって添加する。方法に従って、この添加は既に粉碎工程の間に行ってもよいしまたは遅らせそして後続の仕上げ処理の間に行ってもよい。異なる構造の式IIの顔料分散剤混合物もこの目的に使用することができる。

【0020】粉碎後に存在する微細な予備顔料または予備顔料組成物を、所望の場合には、上記の顔料分散剤の添加後に水性懸濁液の状態または特に有機溶剤の混入後に熱処理(溶剤仕上げ処理)に委ねる。

【0021】かゝる仕上げ処理の為の適する溶剤の例には、炭素原子数1~10のアルカノール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、 n -または i -ブタノール; $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -ジアルキルケトン類または環状ケトン類、例えばジメチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン;エーテルおよびグリコールエーテル類、例えばエチレングリコールモノメチル—または—モノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチル—または—モノエチルエーテル、ブチルグリコール、エチルジグリコールまたはメトキシブタノール;芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン類またはエチルベンゼン;塩素化芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼン、 o -ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン

またはブロモベンゼン；置換された芳香族化合物、例えばニトロベンゼンまたはフェノール；脂肪族カルボキシアミド類、例えばホルムアミドまたはジメチルホルムアミド；環状カルボキシアミド類、例えばN-メチルピロリドン； $C_1 \sim C_4$ -アルキルカルボキシレート類、例えばブチルホルマート、エチルアセテートまたはプロピルプロピオナート； $C_1 \sim C_4$ -アルキルベンゾエート類、例えばエチルベンゾエート；ヘテロ環式塩基、例えばピリジン、モルホリンまたはピコリン；およびジメチルスルホキシドおよびスルホランがある。この関係において特に有利な有機溶剤はアルコール類、例えばエタノール、プロパノール、ブタノールおよびペンタノール類である。溶剤仕上げ処理を実施するのに使用する条件は、顔料調製物の所望の性質の程度に依存しており、いずれの場合にも同様に調節される。通常、特定の媒体中に予備顔料組成物を懸濁させた懸濁物を50～200℃の範囲内の温度で、場合によっては高压のもとで、1時間～24時間処理する。一般にこの目的の為に、湿式粉碎の後に得られる懸濁物を粉碎品を中間分離することなしに使用する。添加される溶剤の量は広い範囲内で変更できる。有利には、予備顔料組成物の重量を基準として同じかまたは5倍の重量までの量で使用する。水性／有機性媒体中での熱処理は1～6時間に亘って50～150℃で実施するのが有利である。仕上げ処理の終了後に、これに使用した溶剤を回収しそして再び使用する。こうして得られる顔料調製物は、弱いアルカリ懸濁液から分離するのが有利である。このように可能な変更の範囲を利用しながら、本発明の方法によって得られる予備顔料組成物を個々の用途に依存して、より隠蔽性のまたはより透明な状態に変えることができる。これらの状態は適する溶剤の溶解力、その溶液濃度、仕上げ処理温度および期間の選択によって調整できる。

【0022】C. I. ピグメント・バイオレット23を基礎とする顔料調製物の本発明の方法による製法は、一方においては湿式粉碎による粗顔料の微粉碎がダストの発生による空気汚染をもたらさずそして、もう一方では、後で更に処理されるかまたは完全に再生できる薬品および溶剤が少量しか使用されないの、廃棄物処理の問題が生じず、特に経済的であり且つ環境を汚染しないことが実証されている。

【0023】本発明によって得ることのできる顔料調製物は、優れた色彩的および流動的性質、特に凝集安定性、分散性、流動性、光沢挙動および色濃度が優れている。本発明に従って製造される顔料調製物は、天然または合成源の高分子量有機物質の顔料化（着色）に特に有利に使用できる：上記顔料調製物を用いて着色することのできる高分子量有機物質の例には、セルロースエーテルおよびエステル、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートおよびセルロースブチレート、天然樹脂または合成樹脂、例えば重合樹脂

または縮合樹脂、例えばアミノ樹脂、特に尿素およびメラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリカルボナート、ポリオレフィン、例えばポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステル、ゴム、カゼイン、シリコンおよび珪素樹脂のそれぞれ単独または相互の混合物がある。ここでは、上記高分子有機化合物が可塑性組成物、溶融物または紡糸溶液、ラッカ、塗料または印刷インキの状態で存在するかどうかは重要ではない。個々の用途次第で、本発明に従って得られる顔料調製物をトナーとしてまたは配合物または分散物の状態で使用するのが有利であることが判っている。顔料化すべき高分子有機物質を基準として好ましくは0.1～10重量%の量で上記式Iの化合物の顔料調製物を使用するのが好ましい。この関係において、特に有利な塗料系は、アルキッド／メラミン樹脂またはアクリル樹脂塗料の種類の焼付塗料並びにポリイソシアネートにて架橋し得るアクリル樹脂を基礎とする二成分系塗料である。顔料化できる沢山の印刷インキの内、ニトロセルロースを基礎とする印刷インキを特に挙げることができる。

【0024】本発明に従って製造される顔料調製物は、多くの適用媒体中に高度の粉末度で容易に分散し得る。この種の分散物は高い凝集安定性を有しそして、高顔料含有量であっても、優れた流動学的性質を示す。このものは、優れた堅牢性と共に濃い色濃度、高い光沢および高透明度の被覆物およびインキを得るのに使用できる。

【0025】本発明に従って製造される顔料調製物を塗料分野で試験する為に、沢山の公知の系の内、合成脂肪酸と無水フタル酸との中油の非乾性アキッド樹脂およびブタノールでエーテル化したメラミン樹脂を基礎としそしてリシン酸を基礎とする非乾性アルキッド樹脂（短油）を含有するアルキッド／メラミン樹脂塗料（AM6）並びに非水性分散物を基礎とするアクリル系焼付塗料（TSA）を選択した。以下の実施例においては、これらをAM6およびTSAという記号で示す。

【0026】分散後の粉碎品の流動性（millbase rheology）を以下の五段階スケールを用いて評価する：

- | | |
|---------|--------------|
| 5 希溶液状 | 2 僅かにゲル化している |
| 4 液状 | 1 ゲル化している |
| 3 粘性の液状 | |

粉碎品を最終的な顔料濃厚液に希釈した後に、粘度をEricksen社のロスマン（Rossmann）式粘度用スパチュラ301タイプで評価した。光沢測定はDIN67530（ASTMD523）に従って10°の角度でByk-Mallinckrodt社の“マルチ光沢”の光沢測定装置にてカスチング成形フィルムにつ

いて行った。

【0027】後記の実施例において、記載した物質の部はそれぞれ重量部である。顔料として本発明に従って使用したジオキサジン化合物を同定する為に使用した種類名のC. I. ピグメント・バイオレット23並びに相応するC. I. インデックス51319はカラーインデックス、第3版、1971年出版、第4巻にある。

【0028】出発物質として実施例で使用した粗大結晶粗顔料は、BIOS Final Report 960、第75頁に記載の方法で製造されそしてこの状態で92のX線インデックスを示す。他に記載がない限り、そして顔料は塩不含状態である。予備顔料組成物の粒子粉末度は米国特許第4,253,839号明細書に記載された方法を用いて、X線回折スペクトルによって測定した。

【0029】

【実施例】

実施例1

85gの5%濃度イソブノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を、粉碎媒介物として0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLの攪拌式ボールミル(製造元:Drais Werke GmbH、マンハイム)中に順に導入し、この混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを次いで29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加しそして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、次に粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.10である。仕上げ処理の為に、濾過残留物を120mlの水に取り、45gの100%濃度イソブタノールを添加し、この混合物を初めて25℃で24時間攪拌する。次いでこの混合物を沸騰させ、沸騰温度を維持しながら5時間更に攪拌しそして次にイソブタノールを、100℃まで加熱することによって蒸留ヘッドから共沸留去する。60℃に冷却した後に、蒸留残留物を10%濃度の水酸化ナトリウム溶液で9のpHにし、その後60℃での攪拌を1時間続ける。仕上げ処理した生成物を最後に吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。

【0030】顔料調製物をAM6塗料で試験した際に、濃い色濃度の塗膜をもたらす14.7gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢測定では85の値が得られる。

【0031】比較例a:顔料分散剤を添加せずに実施例1の操作を行うと、AM6塗料で薄い色濃度の塗膜を生

じる顔料が得られる。この塗料の流動性は評価4である。光沢値は39である。

【0032】比較例b:顔料分散剤を添加せずに実施例1の操作を繰り返して生じる顔料を後で乾燥状態の上記顔料分散剤10%と混合し、AM6塗料で薄い色濃度の塗膜を生じる顔料調製物を得る。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は85である。

【0033】比較例c:実施例1に従う粗顔料の微粉碎手段を米国特許第3,752,688号明細書に記載された粉碎条件(アルカリ性湿式粉碎、3mmの直径のスチール性ビーズ、粉碎時間1時間)のもとで繰り返した場合、粉碎品の後処理後に、非常に隠蔽性のある低い色濃度の顔料が得られる。

【0034】実施例2

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLの攪拌式ボールミル中に順に75mlの水、15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)および、mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤(29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として)10.1g添加する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で30分間粉碎する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、次に粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは5.95である。仕上げ処理の為に、濾過残留物を実施例1に従い溶剤の作用に委ね、そして仕上げ処理した生成物を実施例1の記載の様に分離する。

【0035】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす17.2gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は81である。

実施例3

90リットルの水を攪拌式容器に最初に導入し、そして30kgの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。生じる懸濁物を次いで0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ26.5kgの入っているDraisDCP-3タイプの攪拌式ボールミル中で粉碎しそして17.1m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.3kWの比出力密度において220kg/時の装入量で50~60℃で2.5時間循環運転する。粉碎の間、粉碎品の懸濁物の粘度を30リットルの水を回分的に添加することによって一定に維持する。予備顔料のX線インデックスは1.20である。仕上げ処理の為に、粉碎品の生じた懸濁物1000gを最初に攪拌式容器に導入し、10gの98%濃度蟻酸および600gの100%濃度イソプロパノールを順に添加し、そしてこの混合物を最初に25℃で22時間更に攪拌する。次いでこの混合物を沸騰させそして沸騰温度を攪拌しながら5時間維持する。次いで8

0℃に冷却し、そしてmが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤67.3gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、その後にイソブタノールを、100℃まで温度を高めることによって蒸留ヘッドから共沸留去する。残留物を60℃に冷却し、10%濃度の水酸化ナトリウム溶液でpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。最後に、仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす219.5gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は82である。

【0036】実施例4

実施例2の方法で製造された粉碎品の懸濁物250gを、最初に攪拌式オートクレーブ中に仕上げ処理の為に導入し、そして2.5gの98%濃度蟻酸および150gの100%濃度ブタノールを順に供給する。この混合物を125℃に加熱しそしてこの温度で3時間攪拌する。次いで80℃に冷却させ、mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤16.8gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として導入し、そしてイソブタノールを、100℃まで温度を高めることによって蒸留ヘッドから共沸留去する。残留物を60℃に冷却し、10%濃度の水酸化ナトリウム溶液でpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。TSA塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす54.6gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は81である。

【0037】実施例5

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に90gの5%濃度イソブタノールおよび10gの粗顔料（ビグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で10分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤3.4gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、次に粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.90である。

【0038】仕上げ処理の為に、この濾過残留物を90mlの水に取り、30gの100%濃度イソブタノールを添加しそしてこの混合物を初めて25℃で24時間更に攪拌する。次いでこの混合物を沸騰させそして沸騰温度を更に攪拌しながら5時間維持する。その後にイソブタノールを、100℃まで加熱することによって蒸留ヘ

ッドから共沸留去する。60℃に冷却した後に、蒸留残留物を10%濃度の水酸化ナトリウムでpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。残留生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。

【0039】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす10.4gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は83である。

実施例6

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ビグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を12.1m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり2.6kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.50である。仕上げ処理の為に、この濾過残留物を実施例1に従って溶剤の作用に委ね、そしてこの仕上げ処理した生成物を実施例1に記載したように分離する。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす14.8gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は83である。

【0040】実施例7

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ビグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において50℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは7.45である。仕上げ処理の為に、この濾過残留物を実施例1に従って溶剤の作用に委ね、そしてこの仕上げ処理した生成物を実施例1に記載した様に分離する。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす13.8gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は82である。

【0041】実施例8

0.3~0.4mmの直径の石英ビーズ227gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ピグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.05である。仕上げ処理の為に、この濾過残留物を実施例1に従って溶剤の作用に委ね、そしてこの仕上げ処理した生成物を実施例1に記載した様に分離する。

【0042】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす15.9gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は84である。

実施例9

0.6~1.0mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ピグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.00である。仕上げ処理の為に、この濾過残留物を実施例1に従って溶剤の作用に委ね、そしてこの仕上げ処理した生成物を実施例1に記載した様に分離する。

【0043】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす15.7gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は80である。

実施例10

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ピグメント・バイオレット23）を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃

で40分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは5.80である。仕上げ処理の為に、この濾過残留物を実施例1に従って溶剤の作用に委ね、そしてこの仕上げ処理した生成物を実施例1に記載した様に分離する。

【0044】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす14.4gの顔料調製物が得られる。この塗料の流動性は評価5である。光沢値は83である。

実施例11

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料（ピグメント・バイオレット23）を導入しそして98%濃度蟻酸の添加によってpH3にする。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.00である。

【0045】仕上げ処理の為に、この濾過残留物を120mlの水に取り、45gの100%濃度イソブタノールを添加し、98%濃度蟻酸の添加によってpH3にしそしてこの混合物を初めて25℃で24時間更に攪拌する。次いでこの混合物を沸騰させそして沸騰温度を攪拌しながら5時間更に維持し、その後にイソブタノールを、100℃まで加熱することによって蒸留ヘッドから共沸留去する。60℃に冷却した後に、蒸留残留物を10%濃度の水酸化ナトリウムでpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。

【0046】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす15.3gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価4~5である。光沢値は83である。

実施例12

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais（登録商標）PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノール、0.85gの水酸化ナトリウムおよび20.4gの粗顔料（ピグメント・バイオレット2

3) (純度73.4%、合成段階からの塩26.6%を含む)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤2.5gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.60である。

【0047】濾過残渣の溶剤処理による仕上げ処理の手段およびそれから得られる生成物の分離手段は実施例11に記載したのと同様の方法で実施する。ニトロセルローズグラビア印刷で濃い色濃度および高い光沢の印刷をもたらす15.0gの顔料調製物が得られる。摩擦試験機AT2(製造元:Schroeder社:ワインハイム/ベルグスタ)での摩擦試験で、1.1mgのクロム層を除く。

【0048】実施例13

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノール、0.85gの水酸化ナトリウムおよび20.4gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)(純度73.4%、合成段階からの塩26.6%を含む)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤5.1gを29.7%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.70である。

【0049】濾過残渣の溶剤処理による仕上げ処理の手段およびそれから得られる生成物の分離手段は実施例11に記載したのと同様の方法で実施する。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす15.5gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価5である。光沢値は84である。

【0050】実施例14

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gのメタノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉

砕する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤1.5gを添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品懸濁物から除き、粉碎用媒介物をメタノールで洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは8.00である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を120mlのメタノールに取り、そして初めて更に25℃で24時間攪拌する。次いでこの混合物を沸騰させそして沸騰温度を更に攪拌しながら5時間維持し、その後300mlの水を添加しそしてメタノールを、100℃まで加熱することによって蒸留ヘッドから共沸留去する。60℃に冷却した後に、蒸留残留物を10%濃度の水酸化ナトリウムでpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。

【0051】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす14.3gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価5である。光沢値は84である。

実施例15

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gのアセトンおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤1.5gを添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物をアセトンで洗い出す。この予備顔料組成物のX線インデックスは8.95である。

【0052】一緒にした粉碎品懸濁物を初めに25℃で24時間更に攪拌し、次いで加熱して沸騰させそして沸騰温度で更に5時間攪拌する。次いで300mlの水を添加しそしてアセトンを、100℃までの温度に高める間に蒸留ヘッドにおいてこの混合物から共沸留去する。60℃に冷却した後に、蒸留残留物を10%濃度の水酸化ナトリウム溶液でpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす15.0gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価5である。光沢値は82である。

【0053】実施例16

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの50%濃度ジエチレングリコールおよび15gの粗顔料(ピ

グメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤1.5gを添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは7.50である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を120mlの80%濃度ジエチレングリコールに取り、そして初めて更に25℃で24時間攪拌する。次いでこの混合物を100℃に加熱しそして100℃で更に5時間攪拌する。60℃に冷却した後に、混合物を10%濃度水酸化ナトリウム溶液でpH9にしそして更に1時間60℃で攪拌する。仕上げ処理した生成物を吸引濾過し、水で中性になるまで洗浄しそして80℃で乾燥させる。

【0054】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたす14.8gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価5である。光沢値は82である。

実施例17

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。Yが $-\text{CH}_2-$ 基でありそしてXがフタルイミド残基でありそしてmが2の数字である一般式IIの顔料分散剤(米国特許第4,256,507号明細書と同様に製造する)6.6gを22.8%の水湿分量の圧縮ケーキ状物として添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.40である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を実施例1に従い溶剤の作用に委ねそして仕上げ処理した生成物を次いで実施例1に記載した様に分離する。PVCで濃い色濃度の塗膜をもたす13.9gの顔料調製物が得られる。

【0055】実施例18

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃

で25分間粉碎する。Yが $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ 基でありそしてXが $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ 残基でありそしてmが2の数字である式IIの顔料分散剤(米国特許第4,310,359号明細書に従って製造)5.1gを添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.20である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を実施例1に従って溶剤の作用に委ねそして仕上げ処理した生成物を実施例1と同様に分離する。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたす15.1gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価4~5である。光沢値は75である。

【0056】実施例19

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を導入する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。Yが $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ 基でありそしてXが1-イミダゾール残基でありそしてmが2.5の数字である一般式IIの顔料分散剤(米国特許第3,973,981号明細書に従って製造)1.5gを添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.09である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を実施例1に従って溶剤の作用に委ねそして仕上げ処理した生成物を実施例1と同様に分離する。AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたす13.7gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価3~4である。光沢値は72である。

【0057】実施例20

0.3~0.4mmの直径のジルコニウム混合酸化物ビーズ336gで満たされているDrais(登録商標)PMLタイプの攪拌式ボールミル中に順に85gの5%濃度イソブタノールおよび15gの粗顔料(ピグメント・バイオレット23)を添加する。次いでこの混合物を15.6m/秒の攪拌機外周速度および1リットルの粉碎用空間当たり3.1kWの比出力密度において25℃で25分間粉碎する。mが1.5の数字である式IIIの顔料分散剤0.75gとYが $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ 基でありそしてXが $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ 残基でありそしてmが2の数字である式IIの顔料分散剤(米国特許第4,310,359号明細書に従って製

造) 0.75との混合物を添加し、そして湿式粉碎を同じ条件のもとで更に5分継続する。次いで粉碎用媒介物を分級によって粉碎品の懸濁物から除き、粉碎用媒介物を水で洗い出し、そして一緒にした粉碎品懸濁物を吸引濾過する。この予備顔料組成物のX線インデックスは6.80である。仕上げ処理の為に、濾過残渣を実施例

1に従って溶剤の作用に委ねそして仕上げ処理した生成物を実施例1と同様に分離する。

【0058】AM6塗料で濃い色濃度の塗膜をもたらす14.8gの顔料調製物が得られる。この組成物の流動性は評価5である。光沢値は79である。